

4/8

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 7 月 5 日 (05.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/48127 A1

- (51) 国際特許分類: C10M 111/02, 111/04, 105/18, 105/48, 107/34, 107/26 // C10N 40:30, 30:06
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田崎 稔典 (TAZAKI, Toshinori) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09228
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 26 日 (26.12.2000)
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館 4階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) 優先権データ:
特願平 11-373344
1999 年 12 月 28 日 (28.12.1999) JP
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REFRIGERATING MACHINE OIL COMPOSITION FOR CARBON DIOXIDE REFRIGERANT

(54) 発明の名称: 二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物

(57) Abstract: A refrigerating machine oil composition for refrigerants which comprises a composition comprising as an oil base (A) a polyoxyalkylene glycol having a dynamic viscosity at 100°C of 3 to 50 mm²/s and incorporated therein 0.1 to 40 wt.% at least either of (B) a carbonic acid carbonyl derivative and (C) a polyol ester each having a dynamic viscosity at 100°C of 3 to 50 mm²/s. In refrigeration cycles employing a refrigerant consisting mainly of supercritical carbon dioxide having a high temperature and high pressure, the refrigerating machine oil composition is excellent not only in wearing resistance and lubricity but in compatibility with the carbon dioxide refrigerant and can be stably used for long.

(57) 要約:

基油として、100℃における動粘度が3～50 mm²/sであるポリオキシアルキレングリコール (A) に、100℃における動粘度が3～50 mm²/sである炭酸カルボニル誘導体 (B) および/またはポリオールエステル (C) を0.1～40重量%配合した組成物を含有する冷媒用冷凍機油組成物が開示されている。

この冷凍機油組成物は、超臨界状態にある高温、高圧の二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いた冷凍サイクルにおいて、耐磨耗性、潤滑性能に優れると共に、二酸化炭素冷媒との相溶性にも優れ、長期の安定使用が可能である。

WO 01/48127 A1

BEST AVAILABLE COPY

FP04-0241- 00WD-NM
04.11.09
SEARCH REPORT

明細書

二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物

技術分野

本発明は、二酸化炭素（CO₂）冷媒を使用する冷凍機油組成物、特に、二酸化炭素冷媒を使用する圧縮式冷凍機、具体的にはカーエアコン、冷蔵庫、冷凍庫、空調器、ヒートポンプ等の冷凍、冷暖房設備に使用しうる冷凍機油組成物に関する。

背景技術

一般に、冷凍機、例えば圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器からなる圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルは、冷媒と潤滑油との混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機には、冷媒として、従来ジクロロジフルオロメタン（R-12）やクロロジフルオロメタン（R-22）等のクロロフルオロカーボンが用いられており、また、それと併用する多数の潤滑油が製造され使用されてきた。しかるに、従来冷媒として使用されてきたこれらのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなどの環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその使用に対する規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R-134a）で代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボンなどが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン等は、オゾン層を破壊するおそれがないが、大気中での寿命が長いいため地球温暖化への影響が懸念され、近年このような問題のない自然系冷媒の使用が考えられてきた。

一方、二酸化炭素は環境に対して無害であり、人に対する安全性という観点では優れたものであり、更に、いたる場所で簡単に入手可能、

回収不要で非常に安価であるなどの利点を有しており、従来から冷凍機などの冷媒として通常使用されてきたものである。

しかしながら、二酸化炭素冷媒は、R-134aなどを用いた系に比べ使用圧力、温度ともに高く、超臨界状態をその冷媒サイクル内に持つ遷超臨界サイクルであり、従来一般的に使用されている潤滑油で潤滑すると、耐摩耗性が不十分になる等潤滑性が劣ってきたり、また安定性が悪くなり長期の安定使用ができなくなる等の新たな潤滑上の問題が生じる可能性が極めて高い。

ポリオキシアルキレングリコールはR-134a冷媒の系で好適に用いられていたものであり、二酸化炭素冷媒の系でも使用可能と考えられるが、二酸化炭素との相溶性は必ずしも十分とは言えなかった。

本発明は、上記観点からなされたもので、超臨界状態にある高温、高圧の二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いた冷凍サイクルにおいて、耐摩耗性、潤滑性能に優れると共に、二酸化炭素との相溶性を改良し、長期の安定使用が可能な冷凍機油組成物を提供することを目的とする。

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、基油組成物として特定動粘度のポリオキシアルキレングリコールに、特定動粘度の炭酸カルボニル誘導体および／またはポリオールエステルを特定割合で配合した組成物を使用することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。

発明の開示

本発明の自然系冷媒用冷凍機油組成物は以下のような特徴を有している。

(1) 100℃における動粘度が $3 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるポリオキシアルキレングリコール(A)に、100℃における動粘度が $3 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ である炭酸カルボニル誘導体(B)および／またはポリ

オールエステル（C）を0.1～40重量％配合した基油組成物を含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

（2）基油組成物の100℃における動粘度が7～30 mm² / sであり、粘度指数が130以上である上記1の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

（3）少なくとも一種の酸捕捉剤を合わせて0.005～5.0重量％を含有する上記1または2の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

（4）少なくとも一種の極圧剤を合わせて0.005～5.0重量％を含有する上記1または2の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

（5）極圧剤がカルボン酸金属塩およびリン系極圧剤からなる群から選ばれた一種以上である上記4の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

図面の簡単な説明

第1図は、油分離器及びホットガスラインを有する「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

第2図は、油分離器を有する「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

第3図は、ホットガスラインを有する「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

第4図は、「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

（符号の説明）

- 1：圧縮機
- 2：凝縮器
- 3：膨張弁
- 4：蒸発器

- 5 : 油分離器
- 6 : ホットガスライン
- 7 : ホットガスライン用弁

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるポリオキシアルキレングリコール (A) としては、例えば一般式 (1)



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアシル基又は結合部 2～6 個を有する炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数 2～4 のアルキレン基、 R^3 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 2～10 のアシル基、 n は 1～6 の整数、 m は $m \times n$ の平均値が 6～80 となる数を示す。)

で表される化合物が挙げられる。

上記一般式 (1) において、 R^1 、 R^3 におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が 10 を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は 1～6 である。

また、 R^1 、 R^3 における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状の何れであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数 1～9 の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が 10 を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は 2～6 である。

R¹ 及び R² が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、R¹ と R² は同一であってもよいし、異なってもよい。

さらに n が 2 以上の場合は、1 分子中の複数の R¹ は同一であってもよいし、異なってもよい。

R¹ が結合部位 2 ～ 6 個を有する炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。結合部位 2 個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。また、結合部位 3 ～ 6 個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。この脂肪族炭化水素基の炭素数が 10 を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は 2 ～ 6 である。

本発明においては、上記 R¹ 及び R² は少なくとも一つがアルキル基、特に炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であることが好ましく、とりわけメチル基であることが粘度特性の点から好ましい。更には、上記と同様の理由から R¹ 及び R² の両方がアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

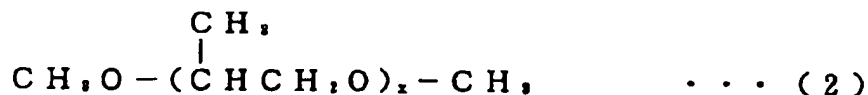
前記一般式 (1) 中の R² は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。1 分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2 種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。とりわけ、オキシエチレン基 (EO) とオキシプロピレン基 (PO) を含む共重合体が好ましく、このような

場合、焼付荷重、粘度特性の点から $EO / (PO + EO)$ の値が 0.1 ~ 0.8 の範囲にあることが好ましく、また、吸湿性の点からは $EO / (PO + EO)$ の値が 0.3 ~ 0.6 の範囲にあることが好ましい。

前記一般式 (1) 中の n は 1 ~ 6 の整数で、 R^1 の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^1 がアルキル基やアシル基の場合、 n は 1 であり、 R^1 が結合部位 2, 3, 4, 5 及び 6 個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 n はそれぞれ 2, 3, 4, 5 及び 6 となる。また、 m は $m \times n$ の平均値が 6 ~ 80 となる数であり、 $m \times n$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない。

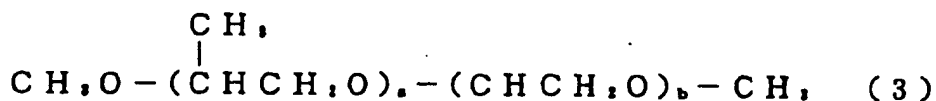
前記一般式 (1) で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50 モル% 以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が 50 モル% を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下するので好ましくない。

このようなポリアルキレングリコールとしては、一般式 (2)



(式中、 x は 6 ~ 80 の数を示す。)

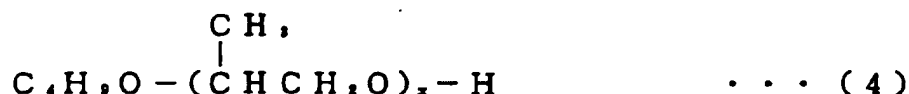
で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル及び一般式 (3)



(式中、 a 及び b は、それぞれ 1 以上で、かつそれらの合計が 6 ~ 80 となる数を示す。)

で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメ

チルエーテルが経済性及び効果の点で好適であり、また一般式（４）



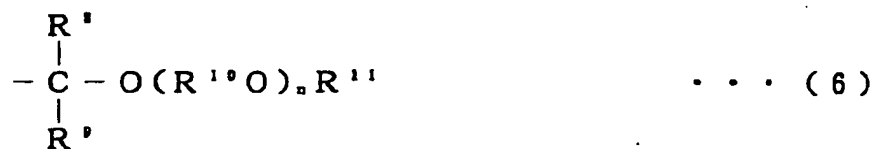
（式中、xは6～80の数を示す。）

で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性等の点で好適である。なお、上記一般式（１）で表されるポリアルキレングリコールについては、特開平2-305893号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。

本発明においては、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、一般式（５）



〔式中R'～R''はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または一般式（６）



（式中R'及びR''はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価炭化水素基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示し、R¹⁰は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示し、nは0～20の整数、R¹¹は炭素数1～10の一価炭化水素を示す。）で表される基であり、R'～R''の少なくとも1つが一般式（６）で表される基で

ある]

で表される構成単位を少なくとも1個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。

ここで、式中 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または上記一般式(6)で表わされるものであるが、炭素数1～10の一価炭化水素基としては、炭素数6以下の一価の炭化水素基を好ましく使用でき、特に炭素数3以下のアルキル基が最適である。

また一般式(6)において、 R^8 および R^9 はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示すが、これらの中で炭素数3以下のアルキル基または炭素数6以下のアルコキシアルキル基が好ましい。

R^{10} は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示すが、好ましくは炭素数6以下のエチレン基及び置換エチレン基である。

R^{11} は炭素数1～10の一価炭化水素基を示すが、これらの中で炭素数6以下の炭化水素基が好ましく、炭素数3以下の炭化水素基が特に好ましい。

なお、前述の一般式(5)における $R^4 \sim R^7$ のうち少なくとも1つは、一般式(6)で表される基である。特に、 R^4 、 R^6 の何れか一つが一般式(6)の基であって、 R^4 、 R^6 の残りの一つ及び R^5 、 R^7 がそれぞれ水素または炭素1～10の一価炭化水素基であるのが好ましい。

上記ポリオキシアルキレングリコール誘導体は、前記一般式(5)で表される構成単位を少なくとも1つ含有するものであるが、より詳しくはこの一般式(5)の構成単位からなる単独重合体、一般式(5)に含まれる2つ以上の異なる構成単位からなる共重合体、及び一般

式(5)の構成単位と他の構成単位、例えば一般式(7)



(式中 $R^{12} \sim R^{15}$ はそれぞれ水素又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す。)

で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。

上記単独重合体の好適例は、一般式(5)で表される構成単位Aを 1 ～ 200 個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアシルオキシ基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。

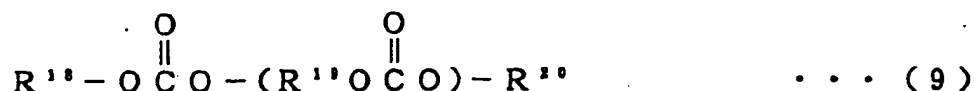
一方、共重合体の好適例は、一般式(5)で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ 1 ～ 200 個有するか、あるいは一般式(5)で表される構成単位Aを 1 ～ 200 個と一般式(6)で表される構成単位Cを 1 ～ 200 個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアシルオキシ基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。

これらの共重合体は、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互重合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体など様々なものがある。

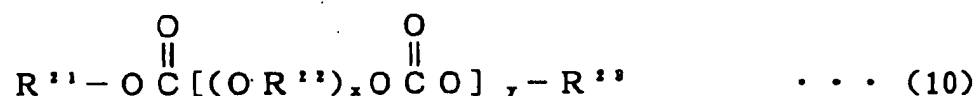
本発明においては、上記炭酸カルボニル誘導体(B)としては、下記一般式(8)、(9)、(10)または(11)で表されるカーボネート油を使用することができる。



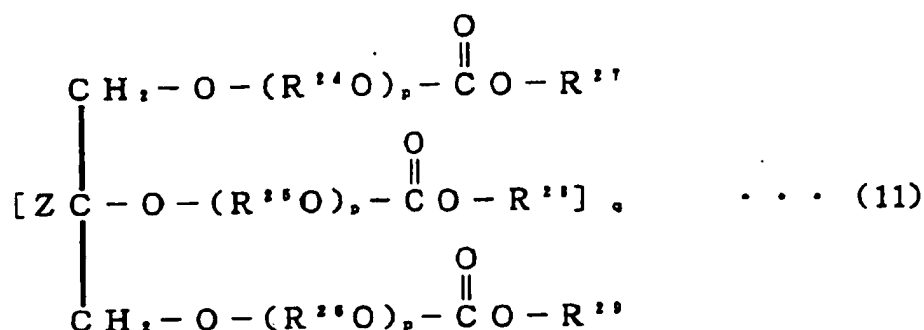
(式中、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～30の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基、あるいは炭素原子数2～135のエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基である。)



(式中、 R^{18} および R^{20} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～30の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基、あるいは炭素原子数2～135のエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基である。 R^{19} は炭素原子数1～12の直鎖状または分岐状の2価の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む2価の炭化水素基、 a は1～16の整数である。)



(式中、 R^{21} および R^{23} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～30の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基、あるいは炭素原子数2～135のエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基である。 R^{22} は炭素原子数1～6のアルキレン基であり、 x は1～40の整数であり、 y は1～12の整数である。)



[式中、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキレン基であり、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～30の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基、あるいは炭素原子数2～135のエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基である。Zは水素原子、炭素原子数1～6の炭化水素基または $-\text{O}-(\text{R}^{24}\text{O})_p-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{27}$ 基である(ここで、 R^{24} および R^{27} は前記と同じであり、 p は0～12の整数である。)。 p は0～12の整数、 q は1～6の整数である。]

前記一般式(8)において R^{25} で示される直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐状の炭素原子数1～30、好ましくは1～12のアルキル基などがあげられる。具体的なものとしては、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 C_4H_9 基、 C_5H_{11} 基、 C_6H_{13} 基、 C_7H_{15} 基、 C_8H_{17} 基、 C_9H_{19} 基、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 基、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 基、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基などがあげられる。

また前記一般式(8)において R^{28} で示される芳香環を含む炭化水素基としては、アリール基；アリールアルキル基；2価の芳香族炭化水素基を鎖中に含む芳香族系炭化水素基等の炭素原子数6～30、好ましくは6～20の炭化水素基などがあげられる。具体的なものとし

ては、フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアリールアルキル基；フェニレン基（ $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）等の2価の芳香族炭化水素基を鎖中に含む芳香族系炭化水素基などがあげられる。

また前記一般式(8)においてR¹⁸で示される脂環式結合を含む炭化水素基としては、シクロアルキル基；シクロアルキル基置換アルキル基；2価の脂環式炭化水素基を鎖中に含む脂環式系炭化水素基等の炭素原子数6～30、好ましくは6～20の炭化水素基などがあげられる。具体的なものとしては、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基が置換したアルキル基；シクロヘキシレン基(—C₆H₁₀—)等の2価の脂環式炭化水素基を鎖中に含む脂環式系炭化水素基などがあげられる。

前記一般式 (8) において R^{10} で示されるエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基としては、 $C_n H_{2n+1} - OC_n H_{2n+1}$ - 基 (式中、 $n = 1 \sim 9$ である)、または $C_n H_{2n+1} - (OC_m H_{2m+1})_r$ - 基 (式中、 $n = 1 \sim 9$ 、 $m = 2 \sim 4$ 、 $r = 1 \sim 30$ である) 等で表される炭素原子数 $2 \sim 135$ 、好ましくは $2 \sim 60$ の基であって、エーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の脂肪族系炭化水素基などがあげられる。

これらの基の具体的なものとしては、 $\text{CH}_3(\text{OC}_6\text{H}_4)-$ 基、 $\text{CH}_3(\text{OC}_6\text{H}_4)_2-$ 基、 $\text{CH}_3(\text{OC}_6\text{H}_4)_3-$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_6\text{H}_4)-$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_6\text{H}_4)_2-$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_6\text{H}_4)_3-$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OC}_6\text{H}_4)-$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OC}_6\text{H}_4)_2-$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OC}_6\text{H}_4)_3-$ 基、 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_6\text{H}_4)-$ 基、 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_6\text{H}_4)_2-$ 基、 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_6\text{H}_4)_3-$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_6\text{H}_4)-$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2-$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_6\text{H}_4)_3-$ 基、 $\text{CH}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)-$ 基、 $\text{CH}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2-$ 基、 $\text{CH}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3-$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_6\text{H}_5)-$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_6\text{H}_5)_2-$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_6\text{H}_5)_3-$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OC}_6\text{H}_5)-$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OC}_6\text{H}_5)_2-$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OC}_6\text{H}_5)_3-$ 基、 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_6\text{H}_5)-$ 基、 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_6\text{H}_5)_2-$ 基、 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_6\text{H}_5)_3-$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_6\text{H}_5)-$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2-$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3-$ 基。

OC_rH_{2r} 、 $-\text{基}$ 、 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})- \text{基}$ 、 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基、 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基、 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基、 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基、 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基、 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基などのエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の脂肪族系炭化水素基があげられる。

前記一般式(8)において R^{10} で示されるエーテル結合を有する芳香環を含む炭化水素基は、エーテル結合と芳香環とを含む炭素原子数7~135、好ましくは7~30の炭化水素基である。エーテル結合は芳香環に結合していてもよいし、芳香環以外の基に結合していてもよいが、芳香環に結合しているのが好ましい。具体的なものとしては、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基(式中、 C_rH_{2r} はフェニレン基、 $n=1\sim9$ 、 $m=2\sim4$ 、 $r=1\sim30$ である)等で表される炭素原子数7~135、好ましくは7~30の芳香族系炭化水素基などがあげられる。

前記一般式(8)において R^{10} で示されるエーテル結合を有する脂環式結合を含む炭化水素基は、エーテル結合と脂環式結合とを含む炭素原子数7~135、好ましくは7~30の基である。エーテル結合と脂環式結合とは連続して結合していてもよいし、連続していなくてもよいが、連続して結合しているのが好ましい。具体的なものとしては、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_r-$ 基(式中、 C_rH_{2r} はシクロヘキシレン基、 $n=1\sim9$ 、 $m=2\sim4$ 、 $r=1\sim30$ である)等で表される炭素原子数7~135、好ましくは7~30の脂環式系炭化水素基などがあげられる。

前記一般式(8)において、 R^{11} は R^{10} と同一の基が例示される。 R^{10} と R^{11} とは同一であってもよいし、異なってもよい。

前記一般式(8)で表されるカーボネート油としては、 R^{10} および R^{11} の組み合わせが前記炭化水素基の中から選択されるモノカーボネート油があげられる。前記一般式(8)で表されるモノカーボネート油

は1種単独で使用することもできるし、2種以上の混合物であってもよい。

前記一般式(9)において R^{18} で示される直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐状の炭素原子数1~30、好ましくは1~12のアルキル基などがあげられる。具体的なものとしては、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 C_4H_9 基、 C_5H_{11} 基、 C_6H_{13} 基、 C_7H_{15} 基、 C_8H_{17} 基、 C_9H_{19} 基、 $C_{10}H_{21}$ 基、 $C_{11}H_{23}$ 基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基などがあげられる。

また前記一般式(9)において R^{18} で示される芳香環を含む炭化水素基としては、アリール基；アリールアルキル基；2価の芳香族炭化水素基を鎖中に含む芳香族系炭化水素基等の炭素原子数6~30、好ましくは6~20の炭化水素基などがあげられる。具体的なものとしては、フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアリールアルキル基；フェニレン基($-C_6H_4-$)等の2価の芳香族炭化水素基を鎖中に含む芳香族系炭化水素基などがあげられる。

また前記一般式(9)において R^{18} で示される脂環式結合を含む炭化水素基としては、シクロアルキル基；シクロアルキル基置換アルキル基；2価の脂環式炭化水素基を鎖中に含む脂環式系炭化水素基等の炭素原子数6~30、好ましくは6~20の炭化水素基などがあげられる。具体的なものとしては、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基が置換したアルキル基；シクロヘキシレン基($-C_6H_{10}-$)等の2価の脂環式炭化水素基を鎖中に含む脂環式系炭化水素基などがあげられる。

前記一般式(9)において R^{18} で示される基がエーテル結合を含まない場合は、アルキル基が好ましい。

前記一般式(9)において R^{18} で示されるエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基としては、 $C_nH_{2n+1}-OC_2H_5$

一基（式中、 $n = 1 \sim 9$ である）、または $C_n H_{2n+1} - (OC_m H_{2m})_r$ 一基（式中、 $n = 1 \sim 9$ 、 $m = 2 \sim 4$ 、 $r = 1 \sim 30$ である）等で表される炭素原子数 $2 \sim 135$ 、好ましくは $2 \sim 60$ の基であって、エーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の脂肪族系炭化水素基などがあげられる。

これらの基の具体的なものとしては、 $CH_3(OC_2H_5)$ 一基、 $CH_3(OC_2H_5)_2$ 一基、 $CH_3(OC_2H_5)_3$ 一基、 $C_2H_5(OC_2H_5)$ 一基、 $C_2H_5(OC_2H_5)_2$ 一基、 $C_2H_5(OC_2H_5)_3$ 一基、 $C_3H_7(OC_2H_5)$ 一基、 $C_3H_7(OC_2H_5)_2$ 一基、 $C_3H_7(OC_2H_5)_3$ 一基、 $C_4H_9(OC_2H_5)$ 一基、 $C_4H_9(OC_2H_5)_2$ 一基、 $C_4H_9(OC_2H_5)_3$ 一基、 $C_6H_{13}(OC_2H_5)$ 一基、 $C_6H_{13}(OC_2H_5)_2$ 一基、 $C_6H_{13}(OC_2H_5)_3$ 一基、 $CH_3(OC_3H_7)$ 一基、 $CH_3(OC_3H_7)_2$ 一基、 $CH_3(OC_3H_7)_3$ 一基、 $C_2H_5(OC_3H_7)$ 一基、 $C_2H_5(OC_3H_7)_2$ 一基、 $C_2H_5(OC_3H_7)_3$ 一基、 $C_3H_7(OC_3H_7)$ 一基、 $C_3H_7(OC_3H_7)_2$ 一基、 $C_3H_7(OC_3H_7)_3$ 一基、 $C_4H_9(OC_3H_7)$ 一基、 $C_4H_9(OC_3H_7)_2$ 一基、 $C_4H_9(OC_3H_7)_3$ 一基、 $C_6H_{13}(OC_3H_7)$ 一基、 $C_6H_{13}(OC_3H_7)_2$ 一基、 $C_6H_{13}(OC_3H_7)_3$ 一基などのエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の脂肪族系炭化水素基があげられる。

前記一般式（9）において R^{18} で示されるエーテル結合を有する芳香環を含む炭化水素基は、エーテル結合と芳香環とを含む炭素原子数 $7 \sim 135$ 、好ましくは $7 \sim 30$ の炭化水素基である。エーテル結合は芳香環に結合していてもよいし、芳香環以外の基に結合していてもよいが、芳香環に結合しているのが好ましい。具体的なものとしては、 $C_n H_{2n+1} - C_6H_4 - (OC_m H_{2m})_r$ 一基（式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 $n = 1 \sim 9$ 、 $m = 2 \sim 4$ 、 $r = 1 \sim 30$ である）等で表される炭素原子数 $7 \sim 135$ 、好ましくは $7 \sim 30$ の芳香族系炭化水

素基などがあげられる。

前記一般式(9)において R^{18} で示されるエーテル結合を有する脂環式結合を含む炭化水素基は、エーテル結合と脂環式結合とを含む炭素原子数7~135、好ましくは7~30の基である。エーテル結合と脂環式結合とは連続して結合していてもよいし、連続していなくてもよいが、連続して結合しているのが好ましい。具体的なものとしては、 $C_nH_{2n+1}-C_6H_{10}-(OC_mH_{2m})_r-$ 基(式中、 C_6H_{10} はシクロヘキシレン基、 $n=1\sim9$ 、 $m=2\sim4$ 、 $r=1\sim30$ である)等で表される炭素原子数7~135、好ましくは7~30の脂環式系炭化水素基などがあげられる。

前記一般式(9)において R^{18} で示されるエーテル結合を有する炭化水素基の中では、エーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の脂肪族系炭化水素基が好ましい。前記一般式(9)において、 R^{20} は R^{18} と同一の基が例示される。 R^{20} と R^{18} とは同一であってもよいし、異なってもよい。

前記一般式(9)において R^{19} で示される直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基としては、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-CH_2C(CH_3)HCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2C(CH_3)HCH_2CH_2-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_8H_{16}-$ 、 $-C_{10}H_{20}-$ 、 $-CH_2C((CH_3)_2)CH_2-$ 、 $-CH_2C(C_2H_5)(C_4H_9)CH_2-$ 等の直鎖状もしくは分岐状の炭素原子数1~12、好ましくは2~8のアルキレン基などがあげられる。

前記一般式(9)において R^{19} で示される芳香環を含む2価の炭化水素基としては、フェニレン基($-C_6H_4-$)等の2価の芳香族炭化水素基を鎖中に含む炭素原子数6~12、好ましくは6~10の2価の芳香族系炭化水素基などがあげられる。これらの中では、アルキレン基が好ましい。

前記一般式(9)において R^{19} で示される脂環式結合を含む2価の

炭化水素基としては、シクロヘキシレン基 ($-\text{C}_6\text{H}_{10}-$) 等の2価の脂環式炭化水素基を鎖中に含む炭素原子数6～12、好ましくは6～10の脂環式系炭化水素基などがあげられる。

前記一般式(9)において R^{10} で示される基の中では、アルキレン基が好ましい。

前記一般式(9)において、 a は1～16、好ましくは1～12である。 a が2以上の場合、構造単位である $-\text{R}^{10}\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ は同一であってもよいし、異なってもよい。

前記一般式(9)で表されるカーボネート油としては、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{20}$ の組み合わせが前記炭化水素基の中から選択されるポリカーボネートがあげられる。前記一般式(9)で表されるポリカーボネート油は1種単独で使用することもできるし、2種以上の混合物であってもよい。

前記一般式(10)の $\text{R}^{21}\sim\text{R}^{23}$ は、それぞれ前記一般式(9)の $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{20}$ と同じ基が例示される。

前記一般式(10)において、 x は1～40、好ましくは1～25、 y は1～12、好ましくは1～10である。 x または y が2以上の場合、構造単位は同一であってもよいし、異なってもよい。

前記一般式(10)で表されるカーボネート油としては、 $\text{R}^{21}\sim\text{R}^{23}$ の組み合わせが前記炭化水素基の中から選択されるポリカーボネートがあげられる。前記一般式(10)で表されるポリカーボネート油は1種単独で使用することもできるし、2種以上の混合物であってもよい。

前記一般式(11)の R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} のアルキレン基としては、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2-$ 等の直鎖状もしくは分岐状の炭素原子数1～6、好ましくは2～4のアルキレン基があげられる。 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は同一であっても、異なってもよい。

前記一般式(11)の R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ前記一般式

(9) の $R^{1'}$ と同じ基が例示される。 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ および $R^{3'}$ は同一であっても、異なってもよい。

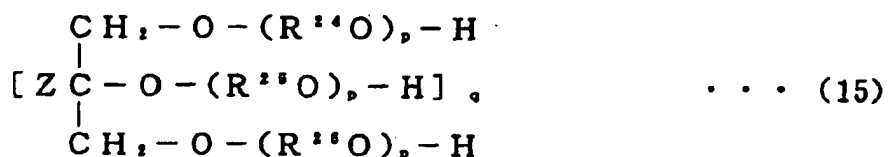
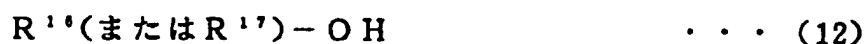
前記一般式 (11) の Z としては、水素原子； CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基等のアルキル基などの炭素原子数 1～6、好ましくは 1～4 の炭化水素基； $-O-(R^{4'}O)_p$ 、 $C(=O)O-R^{5'}$ 基（ここで、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ は前記と同じである。 p は後記 p と同じである。）などがあげられる。

前記一般式 (11) の p は 0～12、好ましくは 1～10、 q は 1～6、好ましくは 1～4 である。 p または q が 2 以上の場合、構造単位は同一であってもよいし、異なってもよい。

前記一般式 (11) で表されるカーボネート油としては、 $R^{1'} \sim R^{5'}$ の組み合わせが前記炭化水素基の中から選択されるポリカーボネートがあげられる。前記一般式 (11) で表されるポリカーボネート油は 1 種単独で使用することもできるし、2 種以上の混合物であってもよい。

本発明においては、前記一般式 (8)～(11) で表されるカーボネート油は、1 種単独で使用することもできるし、2 種以上のを組み合わせ使用することもできる。

本発明で用いる前記一般式 (8)、(9)、(10) および (11) で表されるカーボネート化合物は、例えば次のような方法により製造することができる。すなわち下記一般式 (12)、(13)、(14) または (15) で表されるアルコール性化合物と、下記一般式 (16) で表されるカーボネートとをエステル交換反応させることにより、対応する前記一般式 (8)、(9)、(10) および (11) で表されるカーボネート化合物が得られる。



〔式(12)～(15)中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{24} 、 R^{26} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 x 、 p および q は前記一般式(8)～(11)と同じである。〕

式(16)中、 R^{28} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～30の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基、あるいは炭素原子数2～135のエーテル結合を有する直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または芳香環もしくは脂環式結合を含む炭化水素基である。〕

エステル交換反応は、前記一般式(12)、(13)、(14)または(15)で表されるアルコール性化合物と前記一般式(16)で表されるカーボネート化合物とを、カーボネート化合物／アルコール性化合物で示されるモル比が3～200の範囲となる量で、塩基触媒の存在下に加熱しながら行い、生成するアルコール $R^{28}OH$ を蒸留によって反応系外に除去して、反応率95%以上まで反応させる。なお、上記反応を行うに際して、反応器内の空気を窒素置換することが望ましいが、窒素置換しなくても良い。

次いで、上記塩基触媒を除去した後、未反応のカーボネート化合物(16)を蒸留によって反応系外に除去し、前記一般式(8)、(9)、(10)または(11)で表されるカーボネート化合物を得ることができる。塩基触媒としてはエステル交換反応に使用される公知の塩基触

媒を用いることができ、特に限定されないが、 NaOCH_3 、などが代表的な塩基触媒である。

本発明においては、上記ポリオールエステル（C）としては、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルを使用することができる。

そのエステルを形成する脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙げることができる。

脂肪酸としては、炭素数 3 ～ 12 のものを使用することができ、好ましい脂肪酸としてプロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、イソ吉草酸、ネオペンタン酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸を挙げることができる。なお、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルも使用できる。

これらの脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルとして、特に好ましくはペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールと炭素数 5 ～ 12、更に好ましくは炭素数 5 ～ 9 の脂肪酸、例えば吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸などとのエステルを挙げることができる。

また、脂肪族多価アルコールと炭素数 3～9 の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルと、脂肪族二塩基酸又は芳香族二塩基酸とのコンプレックスエステルをも使用することができる。このコンプレックスエステルにおいては、好ましくは炭素数 5～7 のもの、更に好ましくは炭素数 5 と 6 の脂肪酸を使用するとよい。このような脂肪酸としては、吉草酸、ヘキサン酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸又はその混合物が使用され、炭素数 5 のものと炭素数 6 のものを重量比で 10 : 90～90 : 10 の割合で混合した脂肪酸を好適に使用することができる。この脂肪酸とともに多価アルコールとのエステル化に使用される脂肪族二塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、ドコサンナ二酸を挙げることができ、芳香族二塩基酸としてフタル酸、イソフタル酸を挙げることができる。コンプレックスエステルを調製するためのエステル化反応は、まず多価アルコールと二塩基酸とを所定の割合で反応させて部分エステル化し、次いでその部分エステルと脂肪酸とを反応させてもよいし、また二塩基酸と脂肪酸の反応順序を逆にしてもよく、また二塩基酸と脂肪酸を混合してエステル化に供してもよい。

さらに、下記一般式 (17)



(式中、 $\text{R}^{\text{II}} \sim \text{R}^{\text{II}}$ は炭素数 1～13 のアルキル基で、炭素数 4 以上のものは全て 1 個以上の枝分かれを有し、 $\text{R}^{\text{II}} \sim \text{R}^{\text{II}}$ の合計炭素数は 3～23 である。)

で表される酸フルオライドと多価アルコールを反応させて得られる多価アルコールエステルも飽和吸湿が低く好適に使用できる (特開平 9

- 1 5 7 2 1 9) 。

本発明で使用する、ポリオキシアルキレングリコール (A)、炭酸カルボニル誘導体 (B) 及びポリオールエステル (C) は、いずれも 100℃における動粘度が 3～50 mm²/s であることが必要であり、5～40 mm²/s であることが好ましい。100℃における動粘度が 3 mm²/s 未満では、潤滑性が十分に確保できない場合があり、50 mm²/s を超えると動力損失により冷凍装置運動の実用性が損なわれることとなる。

ポリオキシアルキレングリコール (A) に対する炭酸カルボニル誘導体 (B) 及び／又はポリオールエステル (C) の配合量は、基油組成物中の含有量として、0.1～40 重量%であることが必要であり、5～40 重量%であることが好ましい。配合量が 0.1 重量%未満では、二酸化炭素冷媒に対する溶解性の向上効果が希薄となり、40 重量%を超えると冷凍機油組成物としての粘度指数が不十分となる。

また、基油組成物としては、100℃における動粘度が 7～30 mm²/s であり、粘度指数が 130 以上であるのが好ましい。100℃における動粘度が 7 mm²/s 未満では、高温、高圧の二酸化炭素条件下では潤滑性を満たさず、30 mm²/s を超えると動力損失が大きくて適当でない。また、粘度指数が 130 未満では、高温で実質的に動粘度が低下して、潤滑性が低下するとともに耐シール性が不十分となるため好ましくない。

本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物は、ポリオキシアルキレングリコールと炭酸カルボニル誘導体 (B) および／またはポリオールエステル (C) からなる組成物を基油とすることを特徴とするが、必要に応じて極圧剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、腐食防止剤等を添加する。

極圧剤としては、特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができるが、特にカルボン酸金属塩及

びリン系極圧剤が適当である。

カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸としては、各種のものがあ
り、例えば脂肪族飽和モノカルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸、脂
肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸などが挙げられる。さらに具体
例を挙げると 脂肪族飽和モノカルボン酸としては、カプロン酸、カ
プリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、
ステアリン酸、アラキン酸、セロチン酸、ラクセル酸等の直鎖飽和酸
、あるいはイソペンタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルブタ
ン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2-メチルヘキサン酸、5-メチ
ルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、2-エチル-2-メチ
ルブタン酸、2-エチルヘキサン酸、ジメチルヘキサン酸、2-n-
プロピル-ペンタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、ジメチ
ルオクタン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリ
ン酸イソアラキン酸、イソヘキサン酸等の分岐脂肪酸が挙げられる。
また、不飽和カルボン酸としては、ルミトレイン酸、オレイン酸、エ
ライジン酸、リノール酸、リノレン酸など、更にはリシノール酸など
の不飽和ヒドロキシ酸が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸とし
てはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸が挙げられ、芳香族カル
ボン酸としては安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメット酸
などが挙げられる。またナフテン酸などの脂環式脂肪酸を用いること
もできる。上記のカルボン酸は2種以上組み合わせて用いてもよい。

一方、カルボン酸金属塩を構成する金属も、特に制限なく各種の
ものが挙げられる。例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのア
ルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアル
カリ土類金属、その他の金属として亜鉛、ニッケル、アルミニウムな
どを挙げることができる。

好ましい金属は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属であり、特に
アルカリ金属が最適である。

上記カルボン酸 1 種あたりに化合される金属は 1 種に限らず 2 種以上であってもよい。

リン系極圧剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩などのリン系極圧剤を挙げることができる。リン酸エステルとしては、トリアリールホスフェート、トリアルキルホスフェート、トリアルキルアリールホスフェート、トリアリールアルキルホスフェート、トリアルケニルホスフェートなどがあり、具体的には、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ベンジルジフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、エチルフェニルジフェニルホスフェート、ジエチルフェニルフェニルホスフェート、プロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリエチルフェニルホスフェート、トリプロピルフェニルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルフェニルホスフェート、トリブチルフェニルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリパルミチルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェートなどを挙げることができる。

酸性リン酸エステルとしては、具体的には、例えば 2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェートなどを挙げることができる。

亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばトリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、トリ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどを挙げる事ができる。

酸性亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばジブチルハイドロゲンホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、ジステアリルハイドロゲンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイトなどを挙げる事ができる。

さらに、これらとアミン塩を形成するアミン類としては、例えば一般式 (18)



(式中、 R^{14} は炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6～30のアリール基もしくはアラルキル基又は炭素数2～30のヒドロキシアルキル基を示し、 s は1, 2又は3を示す。また、 R^{14} が複数ある場合、複数の R^{14} は同一でも異なってもよい。)で表されるモノ置換アミン、ジ置換アミン又はトリ置換アミンが挙げられる。上記一般式(12)における R^{14} のうちの炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

ここで、モノ置換アミンの例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミンなどを挙げる事ができ、ジ置換アミンの例としては、ジブチルアミ

ン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアリルアミン、ジオレイルアミン、ジベンジルアミン、ステアリル・モノエタノールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパノールアミン、ベンジル・モノエタノールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパノールなどを挙げることができる。また、トリ置換アミンの例としては、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアリルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイル・モノエタノールアミン、ジラウリル・モノプロパノールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシル・モノプロパノールアミン、ジブチル・モノプロパノールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアリル・ジプロパノールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジプロパノールアミン、ブチル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジプロパノールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどを挙げることができる。

これらのリン系極圧剤の中で、極圧性、摩擦特性などの点からトリクレジルホスフェート、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどが好ましい。

本発明においては、上記極圧剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、カルボン酸金属塩とリン系極圧剤とを併用すると、超臨界状態にある二酸化炭素雰囲気下において冷凍機油の潤滑性をさらに向上させる効果があるので好ましい。

極圧剤の配合量は、基油組成物に対し0.005～5.0重量%の範囲が好ましい。この量が0.005重量%未満では極圧性や摩擦特

性が不足するおそれがあり、また 5.0 重量%を超えるとスラッジ発生を促進するおそれがある。

次に、前記酸捕捉剤は、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物を挙げることができる。中でも相溶性の点でフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドが好ましい。

本発明においては、上記酸捕捉剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、基油組成物に対して、0.005～5.0 重量%の範囲が好ましい。この量が 0.005 重量%未満ではこれを配合した効果が発揮でないおそれがあり、また 5.0 重量%を超えるとスラッジ発生要因となるおそれがある。

極圧剤としてカルボン酸金属塩及びリン系極圧剤を併用し、さらに上記酸捕捉剤を使用すると、超臨界状態にある二酸化炭素に晒される冷凍機油の安定性を向上させると同時に、潤滑性も維持する効果がある。

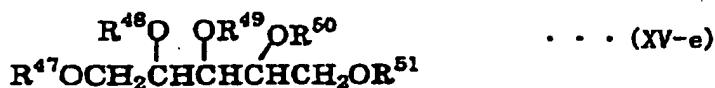
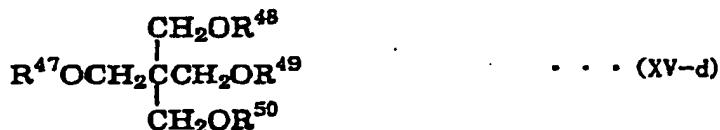
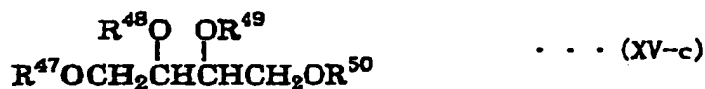
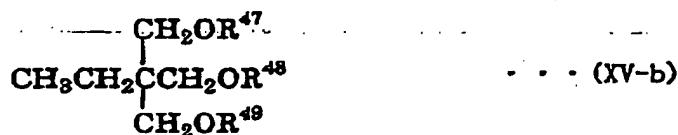
なお、上記の極圧剤と酸捕捉剤を両方使用する場合は、その合計量は、基油組成物に対して、0.005～5 重量%の範囲が好ましい。

次に、酸化防止剤は 2,6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)等のフェノール系、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤を配合する。特に、フェノール系酸化防止剤が好ましい。極圧剤、酸捕捉剤とともに上記酸化防止剤を配合すると、超臨界状態にある二酸化炭素に晒される冷凍機油の安定性を

さらに向上させる効果がある。

さらに油性剤としては、(x) 3～6 価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、エステル化物や (y) 3～6 価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物、エステル化物が好ましく挙げられる。

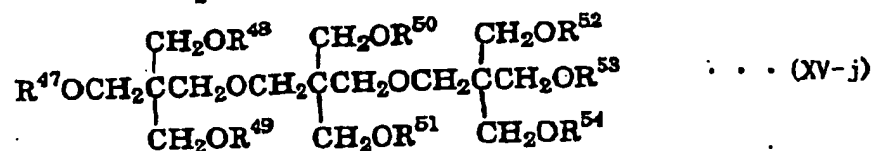
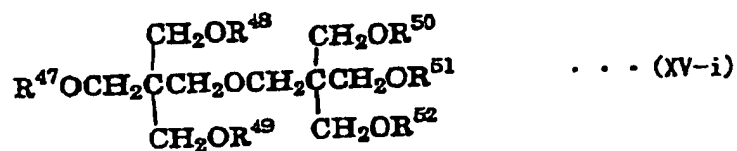
次に、これら (x) 成分と (y) 成分について説明する。(x) 成分の 3～6 価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、エステル化物は、例えば、下記一般式 (XV-a) ～ (XV-f) で表されるものが好適である。



〔式中、 $\text{R}^{47} \sim \text{R}^{52}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1～18 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアシル基を示し、同一でも異なってもよい。また、 $-(\text{R}^a \text{O})_x$ 、 $-\text{R}^b$ (R^a は炭素数 2～6 のアルキレン基、 R^b は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアシル基、 x は 1～10 の整数を示す。) で表されるグリコールエーテル残基を示す。〕。

3～6 価の脂肪族多価アルコールの具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどを挙げることができる。上記一般式 (XV-a) ～ (XV-f) において、 $R^{1'}$ ～ $R^{6'}$ は例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基などを挙げることができる。また、水素原子の場合、即ち部分エーテル化物も包含する。

(y) 成分の 3 ~ 6 価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物、エステル化物については、例えば、一般式 (XV-a) に対応するアルコールのエーテル化物、エステル化物は一般式 (XV-g) と (XV-h) で表され、一般式 (XV-d) に対応するアルコールのエーテル化物、エステル化物は一般式 (XV-i) と (XV-j) で表される。



(式中、 $R^{1'}$ ～ $R^{5'}$ は前記 $R^{1'}$ ～ $R^{5'}$ と同じであり、それらは同一でも異なっているもよい。)

3～6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物、三分子縮合物の具体例としては、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ジソルビトール、トリグリセリン、トリトリメチロールプロパン、トリペンタエリスリトール、トリソルビトールなどを挙げることができる。

前記一般式(XV-a)～(XV-j)で表される(x), (y)成分の具体例としては、グリセリンのトリヘキシルエーテル、グリセリンのジメチルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(フェニルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、トリメチロールプロパンのトリヘキシルエーテル、トリメチロールプロパンのジメチルオクチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ペンタエリスリトールのトリメチルオクチルテトラエーテル、ペンタエリスリトールのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ソルビトールのテトラメチルオクチルペンタエーテル、ソルビトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、ジグリセリンのテトラブチルエーテル、ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル、ジグリセリンのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、トリグリセリンのペンタエチルエーテル、トリグリセリンのトリメチルジオクチルペンタエーテル、トリグリセリンのテトラ(メチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル、ジトリメチロールプロパンのテトラブチルエーテル、ジトリメチロールプロパンのジメチルジオクチルテトラエーテル、ジトリメチロールプロパンのト

リ（メチルオキシイソプロピレン）ドデシルテトラエーテル、トリトリメチロールプロパンのペンタエチルエーテル、トリトリメチロールプロパンのトリメチルジ옥チルペンタエーテル、トリトリメチロールプロパンのテトラ（メチルオキシイソプロピレン）デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、ジペンタエリスリトールのペンタメチル옥チルヘキサエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサ（メチルオキシイソプロピレン）エーテル、トリペンタエリスリトールの옥タプロピルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチル옥チルヘキサエーテル、トリペンタエリスリトールのヘキサ（メチルオキシイソプロピレン）エーテル、ジソルビトールの옥タメチルジ옥チルデカエーテル、ジソルビトールのデカ（メチルオキシイソプロピレン）エーテルなど挙げることができる。エステル化物も同様である。その中で、グリセリンのジフェニル옥チルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ（メチルオキシイソプロピレン）ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ジグリセリンのジメチルジ옥チルテトラエーテル、トリグリセリンのテトラ（メチルオキシイソプロピレン）デシルペンタエーテル、ペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチル옥チルヘキサエーテルが好ましい。

また、（x）、（y）成分の40℃における動粘度は、5～200 mm²/s、好ましくは10～100 mm²/sの範囲である。5 mm²/s未満では、潤滑性の改善効果及びキャピラリ閉塞防止効果が少なく、200 mm²/sを超えると、冷媒との相溶性（二層分離温度）を低下させるので好ましくない。本発明の冷凍機用潤滑油組成物においては、前記の（x）、（y）成分一種でも、あるいは二種以上を組み合わせ使用してもよい。また、その配合量は、組成物全量基準で0.1～30重量%の範囲にあるのが好ましい。この配合量が0.

1重量%未満では本発明の目的が充分に発揮されず、30重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する場合がある。さらに好ましい配合量は0.1~15重量%の範囲であり、特に0.5~10重量%の範囲が好適である。

本発明の冷凍機油組成物を構成する潤滑油組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、更に、公知の各種の添加剤、例えば、ベンゾトリアゾールやその誘導体などの銅不活性化剤、シリコン油やフッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。これらの添加剤は、潤滑油組成物中に、0.5~10重量%の量で含有される。

本発明の冷凍機油組成物を製造する方法は、ポリオキシアルキレングリコールに炭酸カルボニル誘導体(B)および/又はポリオールエステル(C)、必要に応じて使用する極圧剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、腐食防止剤等を配合すればよく、様々な方法によることができる。

ただし、極圧剤として、カルボン酸金属塩を使用する場合は、溶媒にカルボン酸と水酸化アルカリとを投入して、室温あるいは加温下で反応させて、カルボン酸金属塩を溶媒に溶解あるいは分散した状態とした後に配合することにより、効率よく目的の組成物を製造することができる。

ここに用いる溶媒には、種々のものがあり、例えば、一価アルコール類としてはn-ブチルアルコール；i s o-ブチルアルコール；s e c-ブチルアルコール；t-ブチルアルコール；n-アミルアルコール；i s o-アミルアルコール；s e c-アミルアルコール；n-ヘキシルアルコール；メチルアミルアルコール；エチルブチルアルコール；ヘプチルアルコール；n-オクチルアルコール；s e c-オクチルアルコール；2-エチルヘキシルアルコール；i s o-オクチルアルコール；n-ノニルアルコール；2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール；n-デシルアルコール；シクロヘキサノールなど、グリコー

ル類及び多価アルコール類としてはエチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；プロピレングリコール；ジプロピレングリコール；1，4－ブチレングリコール；2，3－ブチレングリコール；ヘキシレングリコール；オクチレングリコール；グリセリンなど、セロソルブ類としてはエチレングリコールモノメチルエーテル；エチレングリコールエチルエーテル；エチレングリコールジエチルエーテル；エチレングリコールブチルエーテル；エチレングリコールジブチルエーテル；エチレングリコールフェニルエーテル；エチレングリコールベンジルエーテル；エチレングリコールエチルヘキシルエーテル；ジエチレングリコールエチルエーテル；ジエチレングリコールジエチルエーテル；ジエチレングリコールブチルエーテル；ジエチレングリコールジブチルエーテル；プロピレングリコールメチルエーテル；プロピレングリコールエチルエーテル；プロピレングリコールブチルエーテル；ジプロピレングリコールメチルエーテル；ジプロピレングリコールエチルエーテル；トリプロピレングリコールメチルエーテル；テトラエチレングリコールジメチルエーテル；テトラエチレングリコールジブチルエーテルなどが挙げられる。さらに、クラウンエーテル類としてはベンゾー15－クラウン－5、ベンゾー12－クラウン－4、ベンゾー18－クラウン－6、ジベンゾー18－クラウン－6など、ケトン類としてはエチルブチルケトン、ジプロピルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジイソブチルケトンなど、脂肪酸類としては前記炭素数3～30の脂肪酸などが挙げられる。

以上の溶媒に溶解、分散させる上記金属塩の濃度は、特に限定されるものではなく、各状況に応じて適宜選定すればよい。

本発明においては、二酸化炭素冷媒とは二酸化炭素を主成分とするものであればよく、これにプロパン、イソブタン等の炭化水素冷媒、アンモニア冷媒、1，1，1，2－テトラフルオロエタン（R－13

4 a) で代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボン等のフロン冷媒等を含む冷媒であってもよい。これらの場合でも、二酸化炭素を主成分とする限り本発明の効果を発揮する。

本発明の冷凍機油組成物を使用する冷凍機の潤滑方法において、前記二酸化炭素冷媒と冷凍機油組成物の使用量については、冷媒／冷凍機油組成物の重量比で 99 / 1 ~ 10 / 90 の範囲にあることが好ましい。冷媒の量が上記範囲より少ない場合は冷凍能力の低下が見られ、また上記範囲よりも多い場合は潤滑性能が低下し好ましくない。このような観点から、冷媒／冷凍機油組成物の重量比は、95 / 5 ~ 30 / 70 の範囲にあることが更に好ましい。

本発明の冷凍機油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であるが、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用でき、例えば、本発明の冷凍機油組成物は、例えば、特開平 4 - 183788 号公報、同 8 - 259975 号公報、同 8 - 240362 号公報、同 8 - 253779 号公報、同 8 - 240352 号公報、同 5 - 17792 号公報、同 8 - 226717 号公報、及び同 8 - 231972 号公報などに開示されている冷凍装置に好適であり、本発明の冷凍機油組成物は、例えば添付図 1 ~ 3 の各々で示されるような油分離器及び／又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに適用する場合にもその効果を有効に奏する。通常、圧縮式冷凍サイクルは、圧縮機 - 凝縮機 - 膨張弁 - 蒸発器からなる。また、冷凍機用の潤滑油は、一般に、冷凍機に使用される冷媒と相溶性が良好なものが使用される。しかし、上記の冷凍サイクルで二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いたときに、冷凍機を一般に使用されている冷凍機油で潤滑すると、耐摩耗性が不十分であったり、安定性が不足して長期安定使用ができなかった。特に、電気冷蔵庫や小型エアコンディショナーなどの冷凍サイクルのように、膨張弁としてキャピラリーチューブを使用する場合にこの傾向が著しい。本発明の冷凍機油は、油分離器及び／又はホットガ

スラインを有する圧縮式冷凍サイクルを二酸化炭素を主成分とする冷媒を使用して運転する場合にも、冷凍機油組成物として有効である。

(実施例)

本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。

なお、実施例で用いた試験方法は、以下のとおりである。

〔臨界溶解温度〕

内容積 10 ml のガラス製耐圧容器に、試料油と二酸化炭素ガス冷媒とを 1 : 9 (重量比) の比率で合計 3.0 g 封入し、均一に溶解した状態から徐々に昇温させ、試料油と冷媒とが分離し始める温度を測定し、臨界溶解温度とした。

〔安定性〕

内容積 120 ml のオートクレーブに試料油 40 g と二酸化炭素ガス冷媒 40 g 及び銅、アルミニウム、鉄の金属触媒を加え、系内の水分が 2000 ppm になるように水を添加した。オートクレーブを密閉し 175℃、10 日間保持後、潤滑油サンプルを分析した。実験中の系内の圧力は 16 MPa である。

〔耐耗性〕

密閉式にしたファレックス摩擦試験で、ピンを鋼 (S U J - 2)、ブロックをアルミニウム (A 4 0 3 2) として、二酸化炭素ガス冷媒雰囲気中でのブロックの摩耗量 (mg) を測定した。実験条件は、試料油 300 ml, 油温 50℃, 二酸化炭素ガス圧 2 MPa, 回転数 2000 rpm, 荷重 350 lbs, 実験時間 60 分である。

〔実施例 1～5、比較例 1～2〕

表 1 に示す冷凍機油組成物について、臨界溶解温度の測定、安定性実験および摩擦実験を行った。その結果を表 2 に示した。

なお、表 1 には記載していないが、実施例、比較例の何れの冷凍機油組成物にも、基油組成物に対して 1.5 重量%の酸捕捉剤 (α -オ

レフィンオキサイド)と0.5重量%の酸化防止剤(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)とを配合している。

また、表1の基油成分及び極圧剤は、以下の化合物を表わす。

(1) 基油成分 { () 内は、共重合体の組成割合であり、[] 内は、100℃の動粘度である。 }

(A) 成分 (ポリオキシアルキレングリコール)

PAG-A : ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル [10.9 mm² / s]

PAG-B : ポリオキシエチレン (20) オキシプロピレン (80) グリコールジメチルエーテル [20.5 mm² / s]

PAG-C : ポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル [9.7 mm² / s]

PAG-D : ポリオキシエチレン (10) オキシプロピレン (90) グリコールモノ (n-ブチル) エーテル [11.2 mm² / s]

(B) 成分 (炭酸カルボニル誘導体)

PC-1 : 特開平4-8724号公報実施例3を追試して得られた炭酸カルボニル [13.0 mm² / s]

PC-2 : 特開平4-8725号公報実施例2を追試して得られた炭酸カルボニル [10.2 mm² / s]

(C) 成分 (ポリオールエステル)

POE-1 : ペンタエリスリトール / 2-エチルヘキサン酸 (0.2) + 3,5,5-トリメチルヘキサン酸 [14.7 mm² / s]

POE-2 : ペンタエリスリトール + 3,5,5-トリメチルヘキサン酸 [9.1 mm² / s]

(2) 極圧剤

TCP : トリクレシルフォスファイト

TNP : トリスノニルフェニルフォスファイト

DOHP : ジオレイルハイドロゲンフォスファイト

表 1

	基 油 組 成 物						極 圧 剤			
	成分 (A)		成分 (B), (C)		100 °C 動粘度 (mm ² /s)	粘 度 指 数	カルボン酸金属塩		リン系極圧剤	
	種 類	組 成	種 類	組 成			種 類	量	種 類	量
実施例 1	PAG-A	70	POE-1	30	11.9	173	オレイン酸カリウム	1.0	TCP	1.0
実施例 2	PAG-B	65	POE-2	35	15.1	155	オレイン酸カリウム	0.5	TNP	1.0
実施例 3	PAG-C	80	PC-1	20	10.3	166	セバシン酸カリウム	0.5	TCP	1.0
実施例 4	PAG-D	90	PC-2	10	11.1	201	オレイン酸カリウム	1.0	DOHP	1.0
実施例 5	PAG-A	80	PC-1	20	11.3	184	オレイン酸カリウム	0.5	TCP	1.0
比較例 1	PAG-A	100	----	---	10.9	217	オレイン酸カリウム	0.5	TCP	1.0
比較例 2	PAG-C	100	----	---	9.7	187	-----	--	TCP	1.0

組成：基油組成物中での組成（重量％）

量：基油組成物に対する量（重量％）

表 2

	臨界溶解温度 (°C)	安 定 性				耐摩耗性
		油外観	析出物	金属触媒	試験後全酸価 (mgKOH/g)	摩耗量 (mg)
実施例 1	-14	良好	なし	変化なし	0.08	3.3
実施例 2	-36	良好	なし	変化なし	0.07	3.2
実施例 3	-28	良好	なし	変化なし	0.06	2.8
実施例 4	-36	良好	なし	変化なし	0.06	2.2
実施例 5	-22	良好	なし	変化なし	0.06	3.2
比較例 1	分離	良好	なし	変化なし	0.03	3.0
比較例 2	分離	良好	なし	変化なし	0.02	14.2

産業上の利用可能性

ポリオキシアルキレングリコールやポリオールエステル等の含酸素化合物は、各々単独で二酸化炭素冷媒用冷凍機油の基油として使用する試みはすでになされているが、両者を混合する試みはなされていなかった。

本発明は、基油を特定の動粘度のポリオキシアルキレングリコールに特定の動粘度の炭酸カルボニル誘導体および／またはポリオールエステルを特定の割合で配合した組成物とすることにより、ポリオキシアルキレングリコール本来の安定性を何ら損なうことなく、二酸化炭素との相溶性を大幅に改善し、長期の安定使用を可能としたものである。

請求の範囲

1. 100℃における動粘度が3～50 mm² / sであるポリオキシアルキレングリコール (A) に、100℃における動粘度が3～50 mm² / sである炭酸カルボニル誘導体 (B) および／またはポリオールエステル (C) を0.1～40重量%配合した基油組成物を含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。
2. 基油組成物の100℃における動粘度が7～30 mm² / sであり、粘度指数が130以上である請求項1に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。
3. 少なくとも一種の酸捕捉剤を合わせて0.005～5.0重量%を含有する請求項1に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。
4. 少なくとも一種の酸捕捉剤を合わせて0.005～5.0重量%を含有する請求項2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。
5. 少なくとも一種の極圧剤を合わせて0.005～5.0重量%を含有する請求項1に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。
6. 少なくとも一種の極圧剤を合わせて0.005～5.0重量%を含有する請求項2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。
7. 極圧剤がカルボン酸金属塩およびリン系極圧剤からなる群から選ばれた一種以上である請求項5に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

8. 極圧剤がカルボン酸金属塩およびリン系極圧剤からなる群から選ばれた一種以上である請求項6に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

図 1

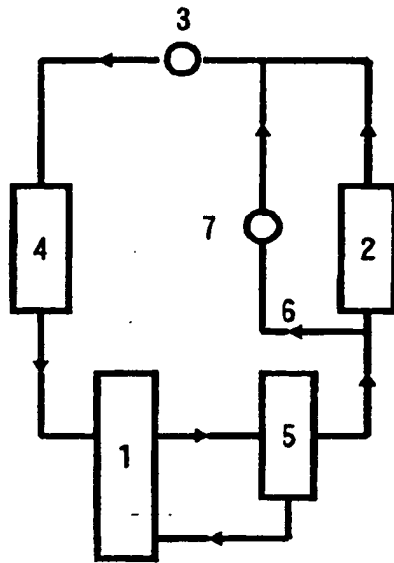
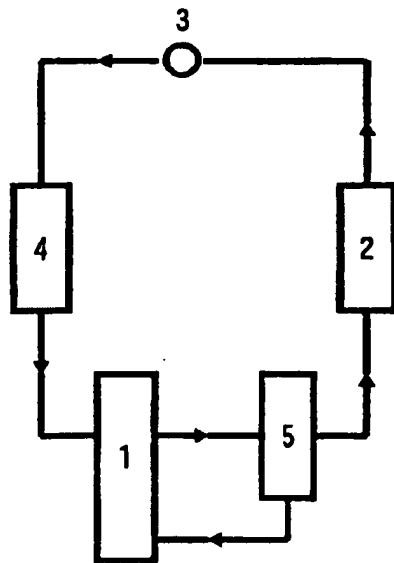
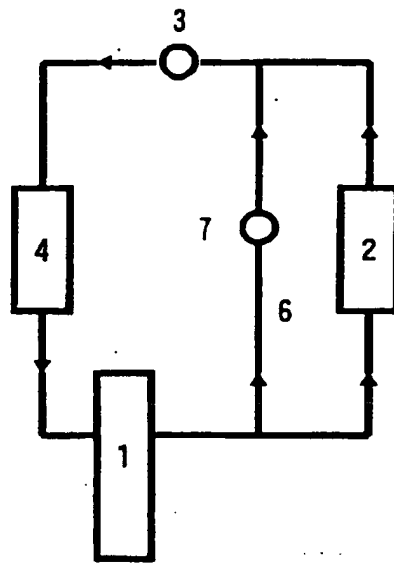


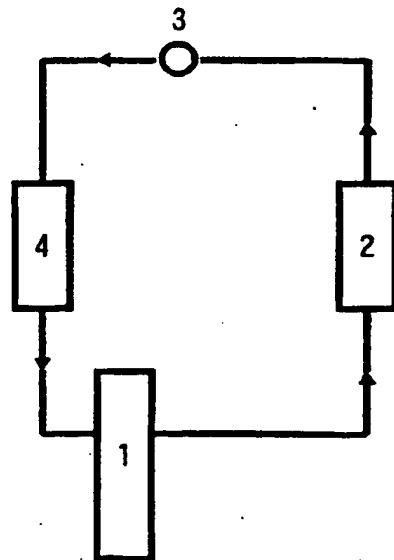
図 2



3



4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M111/02, C10M111/04, C10M105/18, C10M105/48,
C10M107/34, C10M107/26//C10N40:30, C10N30:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M111/02, C10M111/04, C10M105/18, C10M105/48,
C10M107/34, C10M107/26, C10N40:30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-46169, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), abstract; Claims; page 8, Par. Nos. [0046], [0047] (Family: none)	1-8
Y	WO, 99/58628, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 18 November, 1999 (18.11.99), abstract; Claims 1-2 example 6 & JP, 11-323369, A	1-8
Y	EP, 499793, A1 (NIPPON OIL CO., LTD.), 26 August, 1992 (26.08.92), abstract; Claims 2-8 & JP, 4-314789, A & JP, 4-331289, A & JP, 5-86381, A & JP, 5-186784, A & JP, 11-100585, A & US, 5370809, A	1-8
Y	JP, 5-194968, A (NIPPON OIL COMPANY, LTD.), 03 August, 1993 (03.08.93), abstract; Claims 4-5; page 4, Par. No. [0027]; page 5, Par. No. [0032] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2001 (15.03.01)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2001 (03.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/09228

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C10M111/02, C10M111/04, C10M105/18, C10M105/48, C10M107/34, C10M107/26//C10N40:30, C10N30:06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C10M111/02, C10M111/04, C10M105/18, C10M105/48, C10M107/34, C10M107/26, C10N40:30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (DIALOG)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-46169, A (出光興産株式会社) 17. 2月. 1998 (17. 02. 98), 要約, 特許請求の範囲, 8頁段落[0046],[0047] (ファミリーなし)	1-8
Y	WO, 99/58628, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 18. 11月. 1999 (18. 11. 99), 要約, 特許請求の範囲の第1項-2項, 実施例6 & JP, 11-323369, A	1-8
Y	EP, 499793, A1 (NIPPON OIL CO., LTD.) 26. 8月. 1992 (26. 08. 92), 要約, 特許請求の範囲の第2項-8項 & JP, 4-314789, A & JP, 4-331289, A & JP, 5-86381, A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15. 03. 01	国際調査報告の発送日 03.04.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岩瀬 真希子 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	& JP, 5-186784, A & JP, 11-100585, A & US, 5370809, A JP, 5-194968, A (日本石油株式会社) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 要約, 特許請求の範囲の第4項-5項, 4頁段落【0027】. 5頁段落【0032】 (ファミリーなし)	1-8